Nitraniline und Nitrosoaniline

als

Pseudobasen.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 28. JULI 1903

VON

J. ALEX. LLOYD

AUS BIRMINGHAM.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1903.

MEINER

LIEBEN MUTTER

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch* von November 1901, bis Juli 1903, im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Ich erlaube mir meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

meinen herzlichsten Dank auszusprechen für den Beistand den er mir während der Ausführung meiner Untersuchung zukommen liess.

I. Nitraniline als Pseudobasen.

Wie Phenole und Aniline, so sind bekanntlich auch Nitrophenole und Nitraniline einander vielfach ähnlich. Nun sind die Nitrophenole nach z. Th. noch nicht veröffentlichten Arbeiten von *Hantzsch* und seinen Schülern Pseudosäuren, also Wasserstoffverbindungen, die sich erst bei der Salzbildung isomerisieren. Die an sich und im undissocirten Zustande farblosen echten Nitrophenole gehen also durch Alkalien (zum Teil auch schon durch Wasser) in farbige Salze (und farbige Jonen) über, die wahrscheinlich gemäss der zuerst von *Armstrong*[1]) vertretenen Ansicht eine chinoide Struktur besitzen, und als chinonnitronsaure Salze bezeichnet werden könnten.

Echtes Nitrophenol Salz aus Nitrophenol

farbloses Benzolderivat farbiges Chinonderivat.

Diese Erscheinungen bestätigen, was *Hantzsch*[2]) in seiner „Konstitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen“ ausgesprochen hat, dass derartige

---

[1]) Proc. Chem. Soc 1892. 101.

[2]) Berl. Ber. 32. 575.

Farbenwechsel bei der Salzbildung stets eine gleichzeitige Atomumlagerung anzeigen.

Derartige Erscheinungen treten nun auch bei Nitranilinen ganz analog wie bei Nitrophenolen auf denn obwohl die letzteren Säuren, die ersteren Basen sind, so zeigen beide doch in der Art der Salzbildung und der damit verbundenen Farbenänderung vieles gemeinsame. Und wie die Nitrophenole Pseudosäuren sind, so sind die Nitraniline, wenigstens im gewöhnlichen Zustande Pseudobasen, also Verbindungen die sich durch Säuren, also bei der Salzbildung isomerisieren.

Die Gründe, welche zu dieser Auffassung führen, sind für Nitraniline ganz ähnliche, wie für Nitrophenole. Wie nachgewiesen worden ist, sind alle unzweifelhaften Nitrobenzole und auch alle Alkyl- und Acylderivate der Nitrophenole also z. B. $C_6H_4{<}^{OR}_{NO_2}$ farblos; ebens sind alle freien Nitrophenole mindestens unter gewissen Bedingungen (in gewissen Lösungsmitteln, in Dampffo m) farblos zu erhalten. Körperfarbe tritt bei den freien Nitrophenolen nur unter bestimmten Bedingungen je nach der Natur der Lösungsmittel und je nach ihrer Stärke, also ihrer Tendenz zur Jonenbildung auf. Farbig sind jedoch ausnahmslos, und zwar in viel intensiverem Grade, die Alkalisalze aus Nitrophenolen.

Ähnliche Erscheinungen zeigen sich auch, was bisher von diesem Gesichtspunkt aus noch nie betrachtet worden ist, bei Nitranilinen und Nitranilinsalzen. Letztere sind stets farblos, und wenn auch in wässriger Lösung eine gelbe Farbe auftritt, so ist dieselbe auf hydrolytisch abgespaltenes freies Nitranilin zurückzuführen, und ver-

schwindet in dem Masse, als die Hydrolyse durch überschüssige Säure zurückgeht.[1])

Also sind die Nitraniliniumjonen $(NO_2.C_6H_4.NH_3)^{\cdot}$ ebenso farblos wie Aniliniumjonen $(C_6H_5NH_3)^{\cdot}$; auch hierdurch wird wieder gezeigt, dass die Nitrogruppe direkt kein Chromophor ist, und nur indirekt (durch Umlagerung in eine isomere farbige Form) zur Bildung einer chromophoren Gruppe Veranlassung gibt. Nun sind alle Nitraniline allerdings im festen Zustande stets farbig, wie die erneute genaue Untersuchung bestätigt; da aber kein einziger Fall bekannt ist, dass ein farbloses Ammoniumsalz oder Ammoniumjon durch blossen Verlust der addierten Säure, bezw. des Ammoniumwasserstoffs in ein farbiges Ammoniakderivat übergeht, während umgekehrt in zahlreichen Fällen nachgewiesen ist, dass derartige Farbenänderungen z. B. zwischen farbigen Violuraten und freier sogenannter Violursäure (d. i. Pseudoviolursäure) intramolekulare Umlagerungen anzeigen und sichtbar machen, so ist auch hier anzunehmen: die farbigen Formen der sogenannten freien Nitraniline sind garnicht wirkliche N traniline, sondern isomerisierte Formen, also Pseudonitraniline von veränderter (wohl chinoïder) Konstitution, die erst später diskutiert werden soll.

Ferner sind auch die Nitraniline, wieder ganz analog den Nitrophenolen, je nach der Natur der Lösungsmittel, in Lösungen von verschiedener Farbintensität; und in einem Medium, nämlich in Ligroin, sind alle meta- und para-Nitraniline völlig farblos; die ortho-Nitraniline geben

---

[1]) Vgl. Kauffmann und Beisswenger, Berl. Ber. 36. 567, woselbst jedoch die Farbenänderung anders, aber kaum in richtiger Weise (durch blosse Veränderung der Struktur des Benzolringes) erklärt wird.

zwar noch gelbliche, aber sehr helle Ligroinlösungen. Da nun die gelben und die farblosen Lösungen, wie nachgewiesen wurde, monomolekulare Substanz enthalten, so ist der Farbenunterschied nicht auf Polymerie zurückzuführen; es existieren also alle Nitraniline in einem farblosen und in einem farbigen Zustande. In den farblosen Lösungen hat man die echten farblosen Nitraniline anzunehmen, ebenso wie in den farblosen Nitrophenollösungen die wahren Nitrophenole; die farbigen Lösungen von wechselnder Intensität beider sind danach Gemische von wechselnden Mengen der echten Nitrokörper mit den isomerisierten farbigen (chinoiden) Formen.

Farblos sind ferner, wie bereits bekannt, und bestätigt werden konnte, die Acyl (Acetyl)-derivate der meta- und para Nitraniline; in diesen ist also (ähnlich wie in den Alkyl- und Acylnitrophenolen) der echte Nitrokörper stabilisiert, sie besitzen die Konstitution

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NHAc \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} .$$

Die entsprechenden Acylderivate der ortho-Nitraniline sind zwar stets viel heller als die Nitraniline selbst, aber doch stets noch farbig.

Eine Ausnahme, und bisher die einzige, bildet das Nitroacettoluidid, das nach *Gattermann*[1]) in einer farblosen und einer gelben Form auftritt, die bisher für physikalische Isomere gehalten wurden.

Doch hat sich die Vermutung, dass die farblose Modifikation das echte Nitroacettoluidid, und die farbige Modikation das „Pseudo-Nitroacettoluidid" sei, sogar beweisen lassen, was auch erst später geschehen kann.

---

[1]) Berl. Ber. 23. 1733.

Farbig sind dagegen, im Unterschied zu den Acylderivaten, die mono- und dialkyl-Nitraniline; dieselben verhalten sich nicht wesentlich anders als die ursprünglichen Nitraniline, so dass das Alkoholradikal nicht, wie bei den Nitrophenoläthern, die Umlagerungsfähigkeit des farblosen Äthers des Nitrokörpers zum chinoiden farbigen Körper verhindert.

Dieser Umstand ist auch zu berücksichtigen bei der Frage nach der

Konstitution der farbigen Pseudonitraniline.

Man könnte dieselben in analoger Weise wie die „Pseudonitrophenole," aus den echten Nitranilinen (I), durch Wanderung eines Wasserstoffatoms von der Amino- an die Nitrogruppe ableiten, womit die Pseudonitraniline dem einfachen chinoiden Typus (II) entsprechen würden.

Verbindungen von diesem Typus, in deren Molekul neben der basischen Gruppe NH, die stark saure freie Nitronsäuregruppe NOOH vorhanden wäre, werden aber nicht als solche bestehen, sondern intramolekulare Salze (ähnlich wie das Glycocoll) erzeugen, und damit in dem ebenfalls chinoiden Typus (III) existieren.

$$\overset{\text{I}}{C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NO_2}} \;\rightarrow\; \overset{\text{II}}{\left[C_6H_4{\ll}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NOOH}\right]} \;\rightarrow\; \overset{\text{III}}{C_6H_4{\ll}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NO}{>}O}$$

Hierdurch wird auch erklärt, ja sogar gefordert, dass auch Dialkyl-nitraniline farbig auftreten; denn der Typus (III) ist danach, z. B. beim Nitrodimethylanilin

$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)_2}{NO}{>}O,$$

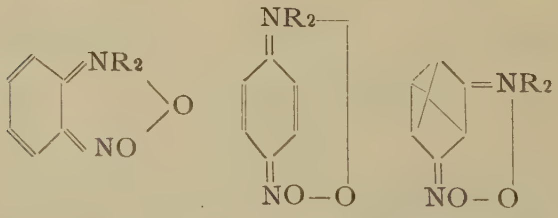
ebenso gut möglich wie beim Nitranilin selbst; während der Eintritt von einer Methylgruppe an Stelle des Hy-

droxylwasserstoffatoms in den Nitrophenolen den so entstandenen Äthern $C_6H_4<^{OCH_3}_{NO_2}$ natürlich jede Möglichkeit der Isomerisation benimmt, und in der That auch aus farbigen sogenannten Nitrophenolen stets farblose echte Nitrophenoläther erzeugt.

Ebenso erklärt sich hierdurch, dass die farbigen Pseudonitraniline nur unter Entfärbung salzsaure Salze liefern können; denn da sie selbst Salze mit fünfwertigem Stickstoff sind, kann die Säure nicht direkt addiert werden, sondern nur unter Spaltung des Ringes.

Bei dieser einfachsten, ja einzig möglichen Erklärung der farbigen Modifikationen der Nitraniline besteht, wie für die analogen Verhältnisse bei den Nitrophenolen, allerdings eine gewisse, aber nicht eine prinzipielle Schwierigkeit. Es sind nämlich nicht nur ortho- und para-Nitraniline, sondern bekanntlich auch meta-Nitraniline gelb; während aber die beiden ersteren auf den echten Chinontypus I und II zurückgeführt werden können, muss für die farbige meta-Nitraniline (ebenso wie für die meta-Nitrophenole) ein metamorphosierter chininoider Typus, etwa von der Formel III angenommen werden.

I II III



Doch liegt in dieser Annahme keine prinzipielle Schwierigkeit; denn es ist nicht einzusehen, warum nicht auch „Verzerrungen“ im Benzolring ein meta-chinoides Gebilde rzeugen; sind doch nach erneuten Unter-

suchungen in der Terpenreihe auch Meta-Bindungen in einem Kohlenstoff-Sechsring nachgewiesen worden. So z. B. schreiben *Zelinski* und *Lepeschkin*[1]) dem Laurolen eine derartige Formel zu.

Diese bisher nur auf Farbenänderungen der Nitraniline basierten Entwicklungen können ferner durch deren Verhalten auf einem ganz anderen Gebiete gestützt werden, nämlich durch Untersuchung der Absorptionsgeschwindigkeit von Chlorwasserstoffgas.

Hierbei muss zunächst einiges allgemeine vorausgeschickt werden über die

Absorption von Chlorwasserstoffgas durch feste Amine.

Diese Reaktion folgt genau denselben Gesetzen wie die von *Hantzsch* und *Pinoff*[2]) genau untersuchte Absorptionsgeschwindigkeit von Ammoniakgas durch echte (schwache) Säuren, für welche folgendes gilt:

1. Die Absorptionsgeschwindigkeit von trockenem absoluten Ammoniak durch eine feste Säure verläuft, wie in einem geeigneten Apparat durch Messung des nach bestimmten Zeiten durch die Absorption verschwundenen Ammoniakvolumens bestimmt werden kann, nach derselben Gleichung, welche für analoge „Prozesse erster Ordnung“ in homogenen Systemen gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)$$

$$\text{oder } \frac{1}{t} \log \frac{a}{(a-x)} = K. \;.\;.\;.\;.\; I$$

worin a = Menge der ursprünglich vorhandenen Säure, ausgedrückt durch das ihr aequivalente Volumen Ammoniak; x = absorbiertes Ammmoniak;

t = Zeit; K = Konstant.

---

1) Central-Blatt 1902. I. 33.

2) Pinoff, Inaug. Diss. Würzburg, 1903.

Auch bei der Anwendung eines so grossen Ueberschusses von mit trockner Luft verdünntem Ammoniak, dass die Konzentration des Ammoniaks während des Versuches praktisch so gut wie konstant bleibt, verläuft die Absorption nach demselben Gesetze mit konstanter Geschwindigkeit; nur die absolute Grösse der Konstanten K, variiert natürlich mit der Konzentration.

2. Wenn äquivalente Mengen von fester Säure und Ammoniakgas in Verdünnung mit trockner Luft reagieren, so dass sich nicht nur die Menge der festen Säure sondern auch die Konzentration des Ammoniaks während der Absorption vermindert, so hängt die Absorptionsgeschwindigkeit sowohl von der Menge der unverbrauchten Säure als auch von der Menge des nicht absorbierten Ammoniaks ab; sie lässt sich durch dieselbe Gleichung ausdrücken, welche für sogenannte „Prozesse zweiter Ordnung“ in homogenen Systemen gilt.

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2$$

$$\text{oder } \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} = K_2 \ldots . \text{ II}$$

Echte Säuren folgen diesem Gesetze bei allen Verdünnungen, d. i., sie ergeben stets eine Konstante; nur deren absolute Grösse ist veränderlich und von der Konzentration des mit Luft verdünnten Ammoniaks abhängig.

Diese Resultate sind sehr merkwürdig. Sie bedeuten nämlich, dass diese in einem komplizierten heterogenen System stattfindenden Reaktionen (zwischen festem und gasförmigem Stoffe) so eintreten als ob das System vollständig homogen wäre.

Endlich, während für echte Säuren sich unter allen Bedingungen Konstanten ergeben, also die Absorptions-

geschwindigkeit nach der Gleichung I oder II verläuft, je nachdem das Ammoniak im Überschuss oder in äquivalenter Menge vorhanden ist, so gilt dies nicht für Pseudosäuren.

Die meisten Pseudosäuren geben überhaupt bei keiner Konzentration eine Konstante; wenn aber doch bei einer bestimmten Ammoniakkonzentration die Absorptionsgeschwindigkeit konstant ist, so wird sie bei Wechsel der Konzentration inkonstant. Danach ergibt sich aus der Absorptionsgeschwindigkeit fester Wasserstoffverbindungen für Ammoniak eine scharfe Methode, echte Säuren und Pseudosäuren zu unterscheiden. Hervorgehoben sei nur, dass auch alle Nitrophenole einschliesslich der Pikrinsäure sich hiernach als Pseudosäuren erwiesen haben.

Die Ursache, warum Pseudosäuren in der Regel eine inkonstante Absorptionsgeschwindigkeit für Ammoniak besitzen, liegt jedenfalls darin, dass sich Pseudosäuren bei der Salzbildung gleichzeitig umlagern; so bedeutet auch die Absorption des Ammoniaks hier nicht eine einfache Anlagerung, sondern auch eine gleichzeitige Umlagerung:

$$X\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + NH_3 \rightarrow X.ONH_4.$$

Da nun Anlagerung und Umlagerung mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen werden, so ist die beobachtete Absorption von beiden abhängig, und wird deshalb inkonstant sein, also mit der Zeit entweder abnehmen oder wachsen.

Ganz analoges gilt nun, wie gezeigt werden wird, für die Absorption von Chlorwasserstoffgas durch feste Amine.

Schon *Hantzsch* und *Pinoff* haben zwei vorläufige Versuche über die Salzsäureabsorption bei echten Basen

ausgeführt; Tribromanilin und Harnstoff ergaben in einer äquivalenten Menge von mit Luft verdünntem Chlorwasserstoff eine Absorptionskonstante nach der Gleichung zweiter Ordnung.

Bei Ausdehnung dieser Versuche auf verschiedene feste Ammoniakderivate haben sich nun ganz dieselben Verhältnisse ergeben. Untersucht wurden zur Vermeidung zu grosser Absorptionsgeschwindigkeiten nur schwache Basen, also meist solche der Anilinreihe. Sämmtliche echte Basen, bei denen also nur eine einfache Addition ohne Umlagerung möglich ist,

$$R.NH_2 + HCl \rightarrow R.NH_3Cl$$

absorbieren absolutes Chlorwasserstoffgas so, dass die Geschwindigkeit nach Gleichung I eine Konstante ergibt.

Dagegen folgt von den farbigen Nitranilinen keines diesem Gesetze; ohne Ausnahme nimmt der Wert von K_1 mit der Zeit ab. Die farbigen Nitraniline sind also auch nach dieser Methode Pseudobasen; sie absorbieren Chlorwasserstoff nur unter gleichzeitiger intramolekularer Umlagerung; auch hier wird diese Absorption von einer Änderung der Farbe begleitet, denn die gelben sogenannten Nitraniline gehen dabei in farblose Salze über. Da nun diese Salze echte Nitranilinsalze sind, so können die freien farbigen Muttersubstanzen nicht echte Nitraniline sein, sondern müssen eine andere Konstitution besitzen.

Somit folgt aus diesem Verhalten ebenso wie aus der Körperfarbe und deren Veränderlichkeit: Die Nitraniline sind Pseudobasen; die Salzbildung erfolgt nur unter gleichzeitiger intramolekularer Umlagerung, und lässt sich folgendermassen darstellen:

$$C_6H_4\begin{array}{l}\diagup NH_2 \diagdown \\ \diagdown NO \diagup\end{array} O \quad \xrightarrow{+\ HCl} \quad C_6H_4\begin{array}{l}\diagup NH_3Cl \\ \diagdown NO_2\end{array}$$

Die Richtigkeit dieser Auffassung lässt sich auch dadurch bestätigen, dass die farblosen Acetylderivate aus Nitranilinen Chlorwasserstoff mit konstanter Geschwindigkeit absorbiren; sie sind also ebenso zufolge ihrer Farblosigkeit wie zufolge ihrer Reactionsgeschwindigkeit mit Salzsäuregas im Unterschied zu den farbigen Pseudonitranilinen, wahre Nitranilinderivate:

$$C_6H_4\begin{array}{l}\diagup NH(COCH_3) \\ \diagdown NO_2\end{array} \quad \xrightarrow{HCl} \quad C_6H_4\begin{array}{l}\diagup NH_2(COCH_3)Cl \\ \diagdown NO_2\end{array}$$

Dagegen folgen die farbigen Acetylderivate der ortho-Nitraniline diesem Gesetze nicht, sondern liefern mit der Zeit abnehmende Konstanten; sie sind also (oder enthalten wenigstens in fester Lösung) farbige Acetyl-Pseudo-Nitraniline:

$$C_6H_4\begin{array}{l}\diagup NH^{COCH_3} \quad (1) \\ \diagdown NO \end{array}\!\!> O. \quad (2)$$

In ausgezeichneter Übereinstimmung mit diesen Thatsachen steht endlich das Verhalten der beiden merkwürdigen Modifikationen des Nitracettoluidids, welches je nach den Bedingungen entweder farblos oder farbig (gelb) auftritt. Diese vielfach ohne Erfolg discutierte Isomerie ist jetzt aufgeklärt. Die farblose Verbindung ist das echte Nitracettoluidid, also eine echte Base; die gelbe Verbindung ist den gelben Nitranilinen analog, also Pseudonitracettoluidid, also eine Pseudobase; und in der That gibt die farblose Form eine Absorptionskonstante, die gelbe Verbindung liefert wie die Pseudo-Nitraniline nicht konstante, sondern mit der Zeit fallende Werte.

Danach hat man also:

$$CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix} / NO_2 \\ \backslash NHCOCH_3 \end{matrix} \qquad CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown NH \end{matrix} \!\!> O \; COCH_3$$

farblose Modifikation, echtes Nitracettoluidid — farbige Modifikation, Pseudonitracettoluidid

Bei der Absorption von Salzsäuregas durch sekundäre und tertiäre Amine zeigt sich eine kleine Complication, da dieselben mehr als ein Molekül, und sämmtliche Dimethylanilinderivate sogar zwei Moleküle Salzsäure absorbiren; wie auch schon *Scholl* und *Escales*[1]) das Dimethylanilinsalz $C_6H_5N(CH_3)_2.2HCl$ dargestellt haben.

Aber auch hier ergiebt sich, wie an dem festen p-Bromdimethylanilin constatirt wurde, eine konstante Absorptionsgeschwindigkeit, wenn man statt a den Werth 2 a (entsprechend zwei Molekülen Salzsäure) einsetzt, also K nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{2a}{2a - x}$$

Dies bedeutet, dass ein Molekül tertiäres Amins gleichzeitig zwei Moleküle Salzsäure bindet, oder wohl richtiger, dass das erste Molekül Salzäure mit messbarer Geschwindigkeit, das zweite aber mit unmessbarer Geschwindigkeit absorbiert wird.

Aber auch hier verhalten sich wieder die farbigen Nitrodimethylaniline abweichend; sie absorbiren zwar auch zwei Moleküle Salzsäure, geben aber nach keiner der beiden Gleichungen eine Absorptionskonstante; sie erweisen sich also ebenfalls als Pseudonitraniline.

Nach dieser Arbeit also sind nur die farblosen Nitranilinlösungen und farblosen Nitranilinderivate, gleich den farblosen Nitrophenollösungen und Derivaten wahre

---

[1]) Berl. Ber. 30. 3134.

Nitrokörper. Die farbigen Nitraniline sind Pseudonitraniline, ebenso wie die farbigen Nitrophenolderivate Pseudonitrophenole sind.

Dass die farbigen Formen chinoide Formeln besitzen, ist zwar nicht bewiesen, aber doch wenigstens sehr wahrscheinlich. Wesentlich ist vor allem, dass durch gegenseitige Einwirkung und Veränderung von Benzolkern und Substituenten aus dem farblosen Benzolderivat ein farbiges Pseudobenzolderivat entsteht. Die Annahme von *Kauffmann* und *Beisswenger*[1]) dass bei der Farbenänderung von Nitrophenolen und Nitranilinen nicht die Nitrogruppe verändert werde (die zudem mit Unrecht als ein Chromophor angesehen wird), sondern dass nur der Benzolring von der *Kekulé*'schen Form in diejenige von *Dewar* oder *Ladenburg* übergeht, ist nicht nur willkürlich, — wenigstens wird jeder Beweis hierfür vermisst — sondern auch nicht haltbar, da sie die zahlreichen oben mitgeteilten Thatsachen nicht zu erklären vermag.

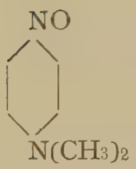
II. Nitrosoaniline als Pseudobasen.

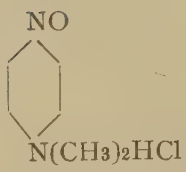
Dass Nitrosoaniline Pseudobasen sind, ist schon längst, natürlich ohne Gebrauch dieses Ausdrucks, für das Nitrosodimethylanilin vermuthet worden, da man in der Regel zwar der freien Base die echte Nitrosoformel (I) erteilt, dagegen das salzsaure Salz nicht auf den unveränderten Nitrosotypus (II), sondern auf den chinoïden Typus (III) bezieht:[2])

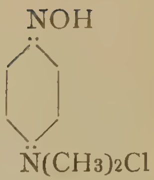
---

1) Berl. Ber. 36. 561.

2) V. Meyer, Berl. Ber. 20. 530.
Fischer und Hepp, Berl. Ber. 20. 1251.
Knorr, Berl. Ber. 30. 934.

I 

II 

III 

Wenn diese Annahme richtig ist (was mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden wird), so folgt daraus, dass die Beziehungen zwischen Farbe und Constitution hier komplizierter sind, als bei den Nitranilinen und ihren Derivaten. Denn dort war die eine Reihe (der echten Nitraniline und ihrer Salze) farblos, und nur die andere Reihe (der Pseudonitraniline) farbig. Nach den obigen Formeln sind hier dagegen beide Typen farbig; denn Nitrosodimethylanilin ist grün, wie von einem Nitrosobenzolderivat zu erwarten ist, und das aus ihm entstehende salzsaure Salz ist gelb, wie von einem Chinonderivat zu erwarten ist. Schon dadurch wird natürlich der Untersuchung des Zustandes auf kolorimetrischem Wege erschwert; noch mehr aber dadurch, dass die Nitrosoaniline auch mit gewissen indifferenten oder fast indifferenten Stoffen, (z. B. Benzol, Anilin, Phenol, Jod, Siliciumfluorid, Silbernitrat u. s. w.) ebenfalls farbige Additionsprodukte bilden.

Indess hat sich doch im allgemeinen folgendes feststellen lassen:

I. Natur der freien Nitrosoaniline.

Die Lösungen sämtlicher untersuchter Nitrosoaniline in allen indifferenten organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Schwefelkohlenstoff, Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol, sind grün; ebenso sind die Nitrosoaniline,

mit einigen später zu behandelnden Ausnahmen, im festen Zustande auch grün. Vergleicht man nun die Nitrosoaniline mit Nitrosobenzol, sowie oben die echten farblosen Nitraniline mit dem farblosen Nitrobenzol verglichen worden sind, so weist die grüne Farbe der Nitrosoaniline entschieden auf ihre Natur als echter Nitrosokörper hin; denn wie das farblose Nitrobenzol die Muttersubstanz der farblosen, echte Nitrogruppen enthaltenden Nitraniline ist, so darf man auch das in monomokularem Zustande grüne Nitrosobenzol für die Muttersubstanz der grünen Nitrosoaniline halten. Dass einige Nitrosoaniline im festen Zustande braun sind, und die meisten Nitrosoaniline braune Lösungen in Wasser, Alkoholen und Phenolen erzeugen, weist bereits auf eine konstitutive Veränderung hin. Dieselbe kann jedoch erst nach den Additionsprodukten aus Nitrosoanilinen und in Zusammenhang mit der Diskussion über andere ebenfalls mögliche Strukturformeln der freien Nitrosoaniline behandelt werden.

2. Natur der Additionsprodukte aus Nitrosoanilinen.

Dieselben sind, wie schon bekannt, ungemein mannigfaltig; sie lassen sich in zwei Unterabteilungen scheiden. Erstens in solche mit stark sauren (oder stark basischen) Stoffen (Säuren, Säurechloriden, Natriumäthylat), und zweitens in solche mit (fast) indifferenten Stoffen (Phenolen, Anilin, Schwefeldioxyd etc.).

A. Verbindungen mit Körpern saurer Natur.

Wie die gelben Nitraniline, so erleiden auch die grünen Nitrosoaniline bei der Salzbildung mit Mineralsäuren einen ausgesprochenen Farbenwechsel. Die salzsauren Salze der Nitrosoaniline besitzen eine hellgelbe

bis braungelbe Farbe; schon durch diesen Farbenumschlag wird eine Konstitutionsveränderung angedeutet.

Diese Annahme wird gestützt durch die eigentümliche

Reaktion der Nitrosoaniline mit Säurechloriden.

Dieselbe ist schon längst, nämlich von *Ehrlich* und *Cohn*[1]) zwischen Nitrosodimethylanilin und Benzoylchlorid entdeckt worden. Das gebildete Additionsprodukt ist gelb, gleich dem Salzsäure-Additionsprodukt; für dasselbe werden von den Entdeckern die folgenden zwei Strukturformeln als möglich hingestellt:

$$\text{(I)}\quad C_6H_4\!\begin{array}{l}\diagup NO.COC_6H_5\\ \diagdown N(CH_3)_2Cl\end{array}\qquad\qquad \text{(II)}\quad C_6H_4\!\begin{array}{l}\diagup N\!<\!\begin{array}{l}O.COC_6H_5\\ Cl\end{array}\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{array}$$

Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass die zweite Formel nicht in Betracht kommen kann; denn erstens geben echte Nitrosokörper niemals analoge Additionsprodukte mit Benzoylchlorid, und zweitens wäre eine derartige Verbindung gar kein echtes Salz, während sich das Additionsprodukt nach den Versuchen von *Dilthey*[2]) wie ein echtes normal dissocirtes und kaum hydrolysirtes Salz auch in wässriger Lösung verhält. Eine dritte von den Autoren nicht diskutierte Formel

$$\text{(III)}\quad C_6H_4\!\begin{array}{l}\diagup NO\\ \diagdown N(CH_3)_2\!<\!\begin{array}{l}COC_6H_5\\ Cl\end{array}\end{array}$$

wäre zwar immer noch wahrscheinlicher als die Formel II, ist aber deshalb ausgeschlossen, weil andere tertiäre Amine nie analoge Säurechloridadditionsprodukte

[1]) Berl. Ber. 26. 1756.

[2]) Inaug. Dissert. Würzburg 1900

$$R_3N\begin{cases}Cl\\ COC_6H_5\end{cases}$$

bilden, sondern bekanntlich indifferent bleiben. Somit muss diesem Additionsprodukte mit Säurechloriden die chinoïde Formel (I) zukommen. Daraus folgt, dass die Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Nitrosodimethylanilin sich (ähnlich der von Jodmethyl nach *Knorr*)[1]) nur unter Umlagerung der Nitrosobase in ein Chinonderivat vollzieht:

$$C_6H_4\begin{cases}NO\\ N(CH_3)_2\end{cases} + \begin{matrix}COC_6H_5\\ |\\ Cl\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}NOCOC_6H_5\\ N(CH_3)_2Cl\end{cases}$$

Hiernach erscheinen **Säurechloride als Reagenzien auf Pseudobasen.** Denn man kann sagen: Wenn tertiäre Amine sich mit Säurechloriden additiv verbinden, so sind sie Pseudobasen.

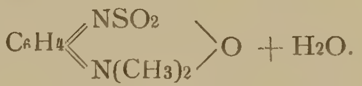
Da nun das ebenfalls gelbe Salzsäure-Additionsprodukt in jeder Weise diesen konstitutiv eindeutigen gelben Säurechlorid-Additionsprodukten analog ist, so sind auch die Säuresalze aus Nitrosoanilinen nicht Nitrosoanilinsalze, sondern Salze vom Chinontypus; die Addition der Säure erfolgt gleich der Addition des Säurechlorids unter Umlagerung:

$$C_6H_4\begin{cases}NO\\ NR_2\end{cases} + \begin{matrix}H\\ |\\ Cl\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}NOH\\ NR_2Cl\end{cases}$$

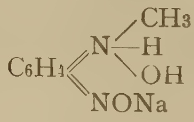
Also sind auch die **Nitrosoaniline Pseudobasen;** man kann die aus ihnen gebildeten Salze als Chinonoxim-

[1]) Berl. Ber. 30. 934.

ammonium salze, und die Additionsprodukte mit Acetyl- und Benzoylchlorid als Acylchinonoxim-Ammoniumsalze bezeichnen. Hierher gehört auch die von *Dilthey*[1]) isolierte Verbindung $NO . C_6H_4 . N(CH_3)_2 + H_2SO_3$, die als inneres Salz eines analogen Chinonoximderivates aufzufassen ist:



Additionsprodukte von primären und secundären Nitrosoanilinen mit Natriumäthylat sind von *O. Fischer* und *Hepp*[2]) erhalten worden; sie sind gleich den Säureadditionsprodukten gelb, und bereits von den Entdeckern mit Recht auf dem Chinontypus bezogen worden. Jedoch wird das Additionsprodukt z. B. von Monomethylnitrosoanilin und Natriumhydrat $NO . C_6H_4 . NHCH_3 + NaOH$ schwerlich die ihm beigelegte Strukturformel (I) besitzen, nach der es zugleich ein (sonst niemals existenzfähiges) tertiäres Ammoniumhydrat wäre, sondern einfach nach Formel (II) das krystallwasserhaltige Natriumsalz des Methylimidochinonoxims darstellen.

(I) 

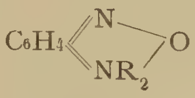
(II)

Hiernach sind primäre und secundäre Nitrosoaniline nicht nur Pseudobasen gegenüber Säuren, sondern gleichzeitig auch Pseudosäuren gegen Alkalien. In beiden Fällen werden chinoide Formen gebildet, und alle diese

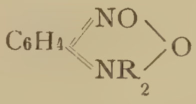
[1]) Inaug. Dissert. Würzburg 1900.
[2]) Berl. Ber. 20. 1251.

aus den grünen Nitrosoanilinen hervorgehenden Chinonoximderivate sind gelb.

Damit erledigt sich auch eine andere Formel für die freien Nitrosoaniline, nämlich die von inneren chinoiden Salzen



die von verschiedenen Autoren[1]) vorgeschlagen worden ist. Diese Formel wäre an sich um so mehr möglich, als ja eine ganz analoge Formel für die farbigen Modifikationen der Nitraniline



anzunehmen ist.

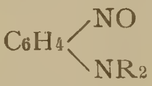
Allein dann sollten die betreffenden, ein Atom Sauerstoff weniger enthaltenden Verbindungen, genau wie die soeben behandelten chinoiden Säure- und Alkaliderivate aus Nitrosobasen, gelb sein, während doch die freien Nitrosoaniline grüne Farbe besitzen. Ferner wird aber auch die Existenz eines solchen inneren Salzes unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass schon in der Nitroreihe die Verbindungen von diesem farbigen Typus sehr locker sind; dass sie schon durch gewisse Lösungsmittel (Ligroin), und durch Einführung von Acetyl in die echten farblosen Nitraniline übergehen. Wenn deshalb schon

---

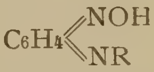
[1]) V. Meyer, Berl. Ber. 20. 532.
Fischer und Hepp, Berl. Ber. 21. 686.
O. Fischer, Ann. 286. 145.

diese inneren Salze der starken Nitronsäuren, die Pseudonitraniline, sehr unbeständig sind, und sich leicht in echte Nitraniline verwandeln, so werden die inneren Salze der doch minimal sauren echten Chinonoximen

überhaupt kaum mehr bestehen; statt ihrer werden eben stets die echten Nitrosoaniline

 auftreten. —

Eine dritte Formel, die eines Imidochinonoxims



wäre überhaupt nur für primäre und secundäre Nitrosoaniline möglich, nicht aber für tertiäre Basen $R_2N.C_6H_4.NO$ und ist schon deshalb wenig wahrscheinlich. Sie ist ferner, wie schon von *O. Fischer*[1]) ausgeführt wurde, wenigstens für den gelösten Zustande dadurch ausgeschlossen, dass primäre und secundäre Nitrosoaniline mit metallischem Natrium keinen Wasserstoff entwickeln, was sie thun sollten, wenn sie gemäss dieser Formel Hydroxylderivate wären.

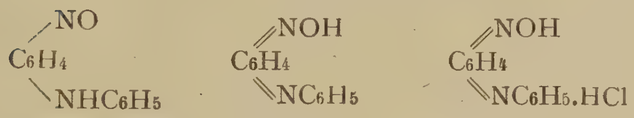
Doch wäre dieser Zustand für einige Nitrosoaniline im festen Zustande möglich, wie z. B. für Nitrosodiphenylamin Denn dasselbe gibt zwar in indifferenten Medien grüne Lösungen (als echter Nitrosokörper); allein die in

[1]) Ann. Chem. 286, 145.

grossen Krystallen zu erhaltende feste Substanz gibt trotz deren glänzend blauer Oberfläche ein braunes Pulver, welches dieselbe Farbe und deshalb vielleicht auch dieselbe Konstitution hat wie seine Salze.

Hiernach hatte man also vielleicht:

Sogen. Nitrosodiphenylamin



In Lösung, grün — Fest, braun — Salze, braun.

B. Verbindungen mit (fast) indifferenten Körpern.

Diese sehr mannigfaltigen Verbindungen sind meist von denen der ersten Gruppe schon durch ihre Zusammensetzung verschieden, da sie in der Regel nicht aus je einem Molekül des Nitrosoanilins und des anderen Körpers bestehen, sondern verschieden viel Moleküle der zwei Komponenten enthalten; schon deshalb werden sie keine Structurverbindungen, sondern sogenannte molekulare Verbindungen sein.

Die Farbe dieser Additionsprodukte ist in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle braun, und gleicht also der Farbe der Lösungen der Nitrosoaniline in Wasser und in Phenol.

Ihre individuelle Beständigkeit ist sehr verschieden; einige spalten sich sehr leicht in ihre Komponenten, wie z. B. die Verbindung von Schwefeldioxyd mit Nitrosodimethylanilin; andere sind viel stabiler.

Ein interessantes Beispiel hierfür bieten die Verbindungen mit Phenol dar. Eine Phenollösung von Nitrosodimethylanilin ist in der Kälte braun, wird aber beim Erwärmen grün, um umgekehrt beim Abkühlen wieder die ursprüngliche braune Farbe anzunehmen. Dies bedeutet, dass die in der kalten Lösung vorhandene lose Phenolverbindung beim Erwärmen in ihre Komponenten gespalten wird. Ähnliches gilt sogar für die wässrige Lösung von Nitrosomonomethylanilin, die in der Kälte ebenfalls braun ist, aber beim Erhitzen grün wird, und auch beim Verdunsten nur reinen grünen Nitrosokörper zurücklässt; Nitrosomonomethylanilin bildet also ein nur in wässriger Lösung existenzfähiges braunes Hydrat.

Die braunen Lösungen der Nitrosoaniline in Wasser, Phenol und auch in Alkoholen enthalten also nicht die unveränderten Nitrosobasen, sondern deren braune Hydrate, Phenolate oder Alkoholate, von denen nur das Phenolat in fester Form zu isolieren ist.

Diese Erscheinungen erinnern vollkommen an den bekannten Farbenwechsel des Jods, dessen braune Lösungen bekanntlich auch ihre Farbe der Existenz von Additionsprodukten verdanken.[1])

Da nach obigem die Nitrosoaniline durch Salzsäure in chinoïde Salze übergehen, also Pseudobasen sind, so sollte man auch erwarten dass sie gleich den Pseudonitranilinen mit trocknem Salzsäuregas keine Absorptionskonstanten nach einer der oben angeführten Gleichungen liefern würden. Dennoch haben Nitrosodimethylanilin und Nitrosophenylanilin nach monomolekularer Gleichung

[1]) Beckmann und Stock, Z. phys. Chem. 17. 107.
Hantzsch und Vagt, Z. phys. Chem. 38. 705.
Lachman, Centralblatt 1903, I. 617.

in absolutem Salzsäuregas, und Nitrosodimethylanilin ausserdem noch nach dimolekularer Gleichung mit 66 % und 48 % Salzsäuregas, Konstanten der Absorptionsgeschwindigkeit ergeben. Doch spricht dies nicht gegen die Pseudonatur; denn nach *Hantzsch* und *Pinoff* geben auch gewisse Pseudosäuren unter ähnlichen Bedingungen Konstanten, nämlich dann, wenn sie nach erster Ordnung mit absolutem Ammoniak oder nach zweiter Ordnung mit einem ziemlich concentrirten Ammoniak reagiren. Dann tritt die Inkonstanz der K-Werte erst in sehr starker Verdünnung, und besonders deutlich bei Reaktionen erster Ordnung auf. Somit würden wohl auch die Nitrosoaniline unter derartigen Bedingungen, also mit sehr verdünntem Chlorwasserstoff, eine inkonstante Absorptionsgeschwindigkeit ergeben. Solche Reaktionsbedingungen lassen sich aber, wie bereits konstatiert wurde, für verdünntes Chlorwasserstoffgas viel schwieriger und nur mit einem viel complicirterem Apparate herstellen, als für verdünntes Ammoniak, weil Chlorwasserstoffgas sehr hygroskopisch ist, Kautschuk angreift u. s. w. So lieferten derartige Versuche infolge der grossen Fehlerquellen bisher nur ganz unbefriedigende Resultate, so dass auf ihre Fortführung verzichtet wurde.

Die Erklärung, weshalb Pseudosäuren unter gewissen Bedingungen konstante Absorptionsgeschwindigkeiten ergeben, gilt auch für Pseudobasen. Nach *Hantzsch* und *Pinoff* besteht die Salzbildung bei Pseudoverbindungen aus zwei Prozessen, nämlich aus einer Anlagerung (von Ammoniak, bezw. Chlorwasserstoff) und aus einer Umlagerung der Pseudoform in die echte, salzbildende Form. Dies lässt sich bei den Nitrosoanilinen gut veranschaulichen: es wird wohl zuerst das unstabile Pseudosalz (I)

gebildet, welches sich sodann in das chinoide Salz (II) umlagert

(I) $ON.C_6H_4.NR_2.HCl$ ⇸ (II) $HON:C_6H_4:NR_2Cl$.

Nun werden diese beiden Vorgänge neben einander, aber mit verschiedenen Geschwindigkeiten verlaufen, weshalb die beobachtete Absorptionsgeschwindigkeit nicht mittelst der einfachen Gleichungen I und II ausgedrückt werden kann, die ja für echte Säuren, bezw. echte Basen nur das Maass für die hier ausschliesslich stattfindende Anlagerungsgeschwindigkeit darstellen. Wenn nun bei Pseudosäuren und Pseudobasen die Umlagerungsgeschwindigkeit überwiegend gross gegen die Anlagerungsgeschwindigkeit wird, so fällt erstere ausser Betracht; die Absorption hängt in solchen Fällen nur von der Anlagerungstendenz ab, und verläuft deshalb nach einer einfachen Gleichung.

Dass derartige „Konstanten" von Pseudosäuren und Pseudobasen mit abnehmender Konzentration des reagierenden Gases inkonstant werden und abnehmen, erklärt sich dadurch, dass die anfangs unmessbare Umlagerungsgeschwindigkeit in verdünnten Gasen doch abnimmt, also messbare Werte annimmt, und alsdann sinkende Werte der beobachteten Absorptionsgeschwindigkeit erzeugen muss.

Anhangsweise seien noch angeführt einige Erörterungen über

Nitrosophenole oder Chinonoxime,

da diese tautomeren Verbindungen in vieler Hinsicht den Nitrosoanilinen ähnlich sind und deshalb auch gestatten aus ihrer Farbe und deren Veränderung auf ihren Zustand und dessen Umwandlungen zu schliessen.

Sicher ist, dass diese Stoffe Pseudosäuren sind[1]) (wie die Nitrosoaniline Pseudobasen); dagegen ist die Constitution der Wasserstoffverbindungen und ihrer Alkalisalze noch unsicher. *Hantzsch* und *Farmer* halten die festen gelblichweissen Wasserstoffverbindungen für echte Chinonoxime. Da jedoch die Lösungen in indifferenten Medien grün sind, wie die der Nitrosoaniline und Nitrosobenzole, so werden diese grünen Lösungen jedenfalls die wahren Nitrosophenole enthalten. Auch könnte der feste schwach farbige Stoff im wesentlichen aus dimolekularem Nitrosophenol

$$HO.C_6H_4.N{<}^{O}_{O}{>}N.C_6H_4.OH$$

bestehen, also beim Übergang in den festen Zustand sich nach Art vieler Nitrosobenzole[2]) polymerisiren. Dafür spricht auch ein anderer Umstand. Unzweifelhafte, d. i. nicht umlagerungsfähige Derivate des Chinonmonoxims sind intensiv gelb, ganz ähnlich wie Chinon selbst, und zwar sowohl Alkylderivate z. B. Benzylchinonoxime (I), als auch Acylderivate z. B. Acetylchinonoxim (II)

$$\text{(I)}\quad C_6H_4\langle^{O}_{NOC_7H_7} \qquad \text{(II)}\quad C_6H_4\langle^{O}_{NOCOCH_3}$$

Man kann also daraus schliessen, dass auch das wahre Chinonmonoxim intensiv gelb sein müsste; um so weniger wird aber die nur schwach gelbstichige freie Wasserstoffverbindung Chinonmonoxim, sondern vielmehr dimolekulares Nitrosophenol sein, das höchstens in Form einer festen Lösung etwas Chinonoxim, oder auch monomolekulares Nitrosophenol enthalten könnte.

[1]) Hantzsch und Farmer, Berl. Ber. 32. 3101.
Hantzsch und Voegelen, Berl. Ber. 35. 1001.

[2]) Bamberger, Berl. Ber. 33. 3623.
Piloty, Berl. Ber. 31. 456.
Schmidt, Berl. Ber. 35. 2323.

Sehr auffällig und völlig unerklärt ist aber die hier nur nebenher erwähnte Thatsache, dass die Körperfarbe von chinonähnlichen Körpern nicht etwa nur vom chinoïden Typus abhängt, sondern noch von einer anderen unerklärten Bedingung. Denn während Chinon und echte Chinonmonoximderivate intensiv gelb sind, sind Chinondioxime und deren Alkylderivate sowie Chinondichlorimid, fast oder völlig farblos, trotzdem der „Chinontypus" — wenigstens nach der üblichen Annahme — in denselben erhalten bleibt. Hierauf einzugehen liegt ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Experimentelles.

Nitraniline.

Die Nitraniline wurden nach den bekannten Methoden dargestellt und durch wiederholte Umkrystallisation bis zur Konstanz der Schmelzpunkte gereinigt.

Auch ihre Acylderivate wurden auf die übliche Weise, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol oder Ligroin, bisweilen unter Anwendung von Thierkohle gewonnen.

Untersucht wurden von Orthoderivaten: o-Nitranilin, p-Brom-o-nitranilin, 3-Nitro-4-toluidin; von Metaderivaten: m-Nitranilin, Tribrom-m-nitranilin, 2-Nitro-4-toluidin, m-Nitromesidin; von Paraderivaten: p-Nitranilin, p-Nitrodimethylanilin; ausserdem von Polynitrokörpern: o-p-Dinitrodimethylanilin, m-Dinitrobenzidin und Pikramid, sowie deren salzsaure Salze und Acetylderivate.

Bei dieser Gelegenheit sei eine Litteraturnotiz über das 2,-4,-6-Tribromnitranilin berichtigt. Dasselbe wird am besten nach *Nölting* und *Collin*[1]) durch Bromierung von m-Nitranilin in Eisessiglösung dargestellt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 102^0. Andererseits will *Remmers*[2]) beim Nitrieren

[1]) Berl. Ber. 17, 266.
[2]) Berl. Ber. 7. 350.

von Tribromacetanilid das Tribrom-Nitroderivat und aus diesem durch mehrtägiges Erhitzen mit Ammoniak auf 200° Tribromnitranilin erhalten haben. Beide Verbindungen sollen gelb sein; für das Acetylderivat wird kein Schmelzpunkt, für das Tribromnitranilin der Schmelzpunkt 214° angegeben, wonach ein unerklärlicher Fall von Isomerie bestehen würde. Bei Nachprüfung dieser Angaben wurde jedoch zunächst gefunden, dass beim Nitrieren des Tribromacetanilids in kalter Schwefelsäurelösung farbloses (also nicht gelbes) Tribromnitracetanilid entsteht, das bei 215°, also ebenso wie das angebliche Tribromnitranilin von *Remmers* schmilzt, was auch inzwischen von *Orton*[1]) konstatiert worden ist.

Analyse $C_8H_5N_2O_3Br_3$

Ber. N = 6.72 %. Gef. N = 6.52 %.

Durch gelindes Erwärmen des Tribromnitracetanilids mit konzentrierter Schwefelsäure und nachheriges Eingiessen in Eis und Wasser wurde die Acetylgruppe abgespalten, und gelbes, bei 102° schmelzendes Tribromnitranilin, also nicht das *Remmer*sche sondern das gewöhnliche Produkt erhalten.

Analyse $C_6H_3N_2O_2Br_3$

Ber. Br = 64.00 %. Gef. Br = 63.76 %.

Die *Remmer*sche Verbindung kann also nicht 2-,4-,6-Tribromnitranilin sein; es muss also entweder, wie *Orton* vermutet hat, bei der hohen Versuchstemperatur ein ganz anderer Körper entstanden sein, oder was wahrscheinlicher ist, es wird unverändertes Tribromnitracetanilid vorgelegen haben, mithin die Acetylgruppe gar nicht abgespalten worden sein.

Farbe von Nitranilinen unter verschiedenen Bedingungen.

[1]) Jour. chem. Soc. 81. 500.

a) Wie schon bekannt, sind alle sogenannten Nitraniline in fester Form farbig und zwar fast stets rein gelb. Pikramid, das nach *Pisani*[1]) dunkelgelbe bläulich schimmernde Krystalle bilden soll, konnte beim einfachen Umkrystallisieren aus Eisessig von hellgelber Farbe ohne blauen Schimmer erhalten werden. Orthonitraniline sind, wie o-Nitrophenole stets intensiver farbig als meta- und para-Verbindungen; so ist z. B. o-Nitranilin orangegelb und das analoge Toluidinderivat sogar ziegelrot. Die freien Verbindungen sind also sämmtlich Pseudonitraniline, oder vorsichtiger ausgedrückt, wenigstens Gemische (feste Lösungen) von echten und Pseudo-Nitranilinen.

b) Für die Farbe von Nitranilinlösungen gilt ähnliches, wie für viele isomerisierbaren Substanzen und gerade auch für die Nitrophenole: die Natur des Lösungsmittels ist von grossem Einfluss auf den Zustand, und stellt je nach seiner Baschaffenheit verschiedenartige Gleichgewichte beider Formen her. Dies erkennt man dann, wenn die eine Form farbig, die andere farblos ist daran, dass die Intensität der Farbe von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist. So wechselt auch die Farbintensisät von Nitranilinlösungen, und zwar ganz der Erwartung gemäss: die Medien, welche gute Lösungsmittel für Salze sind (Wasser und Alkohol), begünstigen den Zustand der inneren Salze, also der farbigen ψ-Nitraniline; die Medien, welche nicht Salze, dafür aber organischen Verbindungen auflösen (Benzol und Ligroin) begünstigen den Zustand der echten farlosen Nitraniline; das Chloroform, welches in diesem Sinne eine Mittelstellung einnimmt, verhält sich auch hier als Verbindungsglied.

---

[1]) Ann. Chem. 92. 326.

Die folgende Tabelle zeigt diese Verhältnisse bei den drei isomeren Nitranilinen; Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin geben in derselben Reihenfolge eine Lösungsskala von abnehmender Farbintensität.

	o-Nitranilin	m-Nitranilin	p-Nitranilin
Wasser + 0,06 % Nitranilin	Orange	dunkelgelb	citrongelb
Alkohol + 0,5 % Nitranilin	orangegelb	orangegelb	citrongelb
Chloroform + 0,5 % Nitranilin	dunkelgelb	citrongelb	hellgelb
Benzol + 0,5 % Nitranilin	citrongelb	hellgelb	gelbstichig
Ligroin sehr wenig Nitranilin	hellgelb	farblos	farblos

Wie man sieht, nimmt die Farbintensität für die drei Nitranilinlösungen vom stärkst dissocierenden Wasser in der oben angeführten Reihenfolge bis zum Ligroin derart ab, dass gewisse Ligroinlösungen farblos sind, also gar kein inneres Salz, sondern nur noch echtes Nitranilin enthalten. In den Chloroform- und Benzollösungen sind sicher Gemische beider Formen vorhanden; auch in alkoholischen Lösungen wird vermuthlich neben viel farbigem Pseudonitranilin noch farbloses echtes Nitranilin

vorhanden sein, und selbst in wässrigen Lösungen ist die Anwesenheit geringer Mengen des letzteren nicht ausgeschlossen. Es kann eben leider gegenwärtig noch nicht erkannt werden, ob und unter welchen Bedingungen eine solche farbige Lösung ausschliesslich farbige Pseudonitraniline enthält. Ferner zeigt die Tabelle, dass die farbigen Formen, also die inneren Salze in der Orthoreihe auch in Lösung am beständigsten, in der Parareihe am unbeständigsten, und in der Metareihe von mittlerer Beständigkeit sind; was mit Beobachtungen über die Beständigkeit von anderen inneren Salzen übereinstimmt.

Andere Lösungsmittel z. B. Acetonitril, Aethylsulfid, Pyridin und Amylalkohol, geben ebenfalls farbige Lösungen, so dass die Fähigkeit zur Bildung völlig farbloser Nitranilinlösungen auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe beschränkt bleibt.

Beim Erhitzen ändert sich die Intensität der farbigen Lösungen nicht oder sehr wenig, was damit zusammenhängen wird, dass auch der Dampf der Nitraniline nicht (wie der der Nitrophenole) farblos, sondern stets gelb ist. Auch beim Abkühlen bis auf etwa — 80^0 bleiben die farbigen Lösungen, ebenso wie auch die festen Nitraniline farbig.

Dass die Lösungen der gelben Pseudonitraniline monomolekulare Substanz enthalten ergibt sich aus zwei Molekulargewichts-Bestimmungen:

1) Intensiv gelbe Lösung von m-Nitro-p-toluidin in Benzol nach der Gefriermethode:

$C_6H_3.CH_3.NO_2.NH_2$. Mol. Gew. = 152. K für Benzol = 49.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol. Gew.
18.6 gr	0.1784 gr	0.265^0	173.7
18.6 „	0.2541 „	$0{,}470^0$	142.4
18.6 „	0.3771 „	0.670^0	148.4

2) Ebenfalls intensiv gelbe Lösung von Orthonitranilin in Alkohol; nach der Siedemethode:

$C_6H_4.NO_2.NH_2$. Mol. Gew. = 138. K für Alkohol = 11,5

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol. Gew.
16.20 gr	0.3380 gr	0.191°	125.7
16.20 „	0.5818 „	0.300°	137.7
16.20 „	0.7906 „	0.390°	143.8

Dass die farblosen Lösungen in Kohlenwasserstoffen ebenfalls monomolekulare Substanz enthalten, liess sich etwas schwieriger nachweisen; denn die Versuche zur Molekulargewichtsbestimmung in einer homogenen Ligroinlösung, nämlich in Hexanlösung waren erfolglos. Obwohl hierfür das reinste, aus Propyljodid mittelst Natrium erhaltene Hexan verwandt wurde, das konstant bei 69.8° siedete, so konnte doch im Beckmann'schen Apparat der Siedepunkt nicht konstant erhalten werden; er schwankte vielmehr trotz aller Vorsicht bei jedem Versuche so erheblich, dass eine annähernd scharfe Bestimmung nicht ausführbar war. Diese Schwankung des Siedepunkts rührt wahrscheinlich von der sehr kleinen spezifischen Wärme des Hexans her, die das Thermometer von äusseren Temperatureinflüssen nicht genügend zu schützen vermag.

Dafür wurde wenigstens der analoge Versuch mit einer zwar nicht völlig farblosen, aber doch nur gelbstichigen Lösung von Paranitranilin in Benzol mittelst der Siedemethode ausgeführt:

$C_6H_4.NO_2.NH_2$ Mol. Gewicht = 138 K für Benzol = 26,7

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol. Gew.
16,40 gr	0,0837 gr	0,100	136,2
16,40 gr	0,3149 gr	0,441	116,0

Da diese Lösung, in der sicher nur sehr wenig farbige Moleküle vorhanden sind, nur monomolekulare Substanz

enthält, so genügt der Versuch zu dem Nachweis, dass auch die farblosen Formen dasselbe kleinste Molekulargewicht besitzen, wie die farbigen Formen.

c) Farbe der Acetylderivate.

Die meisten Nitracetanilide sind farblos im festen Zustande und in allen Lösungsmitteln, also wahre Nitrokörper. Dies gilt für sämmtliche meta- und para-Derivate; denn meta- und para-Nitracetanilid, die als gelb beschrieben werden, sind durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Kochen mit Thierkohle leicht farblos zu erhalten. Nur die am intensivsten farbigen Orthonitraniline, wie o-Nitranilin, Brom-o-nitranilin, 3-Nitro-4-Toluidin geben noch gelbe Acetylderivate — jedoch stets von weit schwächerer (höchstens hellgelber) Farbe. Das dunkelste (rothe) Nitrotoluidin giebt ausser dem gelben Acetylderivat noch ein farbloses Isomere (die beiden von *Gattermann* entdeckten „Modifikationen"). Die Einführung der negativen Acetylgruppe in die Aminogruppe schwächt also auch hier, wie bekannt, die Basicität des Ammoniakrestes, und schwächt damit auch die Tendenz zur inneren Salzbildung; sie wirkt also der farbigen Pseudoform entgegen, und begünstigt den Typus der echten farblosen Nitraniline.

d) Farbe von Nitranilinsalzen

ist niemals vorhanden. Diese Derivate sind also echte Nitraniliniumsalze $NO_2.C_6H_4.NH_3X$. Wird z. B. trockner Chlorwasserstoff in die Benzollösungen der Nitraniline eingeleitet, so fallen die salzsauren Salze in Form farbloser mikrokrystallinischer Pulver nieder, während die Lösungen entfärbt werden. Diese Salze sind an trockner Luft

ziemlich haltbar, verlieren aber im Vakuum über Kali, und auch an feuchter Luft Salzsäure und werden dann natürlich wieder farbig. Farblos sind ferner auch die Lösungen aller Nitranilinsalze in Lösungen bei völligem Ausschluss von Hydrolyse, wie z. B. in concentrierter Schwefelsäure; also sind auch die Nitraniliniumionen $NO_2.C_6H_4.NH_3^{\cdot}$ farblos.

Die Hydrolyse tritt natürlich, entsprechend der sehr geringen Basicität der Nitraniline, sehr leicht ein; so sind selbst die Lösungen der Nitraniline in concentrierter Salzsäure stets, wenn auch aber nur äusserst schwach, gelb. Nach den colorimetrischen Versuchen von *Kauffmann* und *Beisswenger*[1]) betsizen sie etwa 13000 mal geringere Farbintensität als gleich concentrierte Lösungen der freien Basen in wässrigem Alkohol.

Pikramid liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Benzollösung kein Salz, sondern bleibt mit gleichintensiver Farbe in Lösung; sicher nur deshalb, weil der stark saure Einfluss der drei Nitrogruppen, die basischen Eigenschaften des Ammoniakrestes vollständig aufhebt[2]).

Nitrosoaniline.

Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiaethylanilin sind bekanntlich im festen Zustande grün; Nitrosomonomethylanilin und Nitrosophenylanilin scheiden sich zwar aus Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln in blauen

---

[1]) Berl. Ber. 36, 567.

[2]) Dafür besitzt das Pikramid sehr schwach saure Eigenschaften, denn es liefert nicht nur feste Verbindungen mit organischen Basen wie Anilin (Ann. Chem. 115, 359), sondern giebt auch in ätherischer Lösung mit ätherischem Kaliumäthylat einen roten Niederschlag, der sich zwar nicht isolieren lässt, da er beim Filtrieren und Trocknen äusserst leicht zersetzt wird, der aber jedenfalls schon durch seine Existenz einen Beweis für die saure Natur des Pikramids liefert.

Krystallen aus; diese Farbe scheint aber blos von einer oberflächlichen Reflexion herzurühren, denn beim Verreiben liefert Nitrosomonomethylanilin ein grünes, Nitrosophenylanilin dagegen ein braunes Pulver.

Die Lösungen all' dieser Nitrosoaniline in Benzol, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Acetonitril, Pyridin und anderen neutralen nicht dissociierenden Lösungsmitteln sind grün. Dagegen sind ihre Lösungen in denjenigen Medien braun, die ihrer Natur nach eine Umwandlung der Pseudobase in die echte salzbildende Base verursachen; nämlich in Salzsäure, Eisessig, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Ameisensäure u. s. w.

Interessante Erscheinungen zeigen die Lösungen der Nitrosoaniline, wie schon oben angedeutet wurde, in solchen Flüssigkeiten, die auf der Grenze zwischen den indifferenten und den stark sauren oder basischen Lösungsmitteln stehen. Die Lösungen von Nitrosomonomethylanilin, Nitrosodimethylanilin und Nitrosophenylanilin in Phenolen sind bei gewöhnlicher Temperatur braun, werden aber beim Erhitzen grün. Nitrosomonomethylanilin verhält sich in wässriger Lösung ebenfalls so, wogegen die übrigen Nitrosoaniline sowohl mit heissem wie mit kaltem Wasser braune Lösungen geben.

In äthylalkoholischer Lösung behalten dagegen alle diese Körper die ihnen im festen Zustande zukommende Farbe; das braune Nitrosophenylanilin liefert eine braune, das grüne Nitrosomonomethylanilin aber eine grüne Lösung. Es scheint also Alkohol unfähig zu sein, den jeweilig in fester Form stabilen Zustand zu verändern.

p-Nitrosomonomethylanilin $C_6H_4\begin{cases}NO\\NHCH_3\end{cases}$,

und Derivate.

Nitrosomonomethylanilin ist so schwer löslich in Wasser, dass zum Zweck der Leitfähigkeit keine Lösung von stärkerer Konzentration als $v = 128$ hergestellt werden konnte.

Gefunden wurde bei 25^0:

v =	128	256	512	1024
μ =	0.74	0.94	1.67	2.7.

Nitrosomonomethylanilin ist also sehr wenig electrolytisch gespalten, d. i. eine sehr schwache Base.

Salzsaures Salz (des Methylimidochinonoxims)

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NCH_3 . HCl \end{matrix}$$

Beim Einleiten von Salzsäure in eine Benzollösung der Base haben *Fischer* und *Hepp* ein hellgelbes krystallinisches Salz von der Formel $C_7H_8ON_2.HCl$ erhalten.

Wenn man eine Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure im Vakuum verdunsten lässt, werden hellgrüne Krystalle mit einem Molekül Wasser erhalten.

Analyse $C_7H_8ON_2 . HCl . H_2O$.

Ber.	N = 14,70 %.	Cl = 18,63 %.	
Gef.	N = 14,55 %.	Cl = 18,49 %.	18,52 %.

Dieses reine Salz wurde zu electrischen Leitfähigkeitsmessungen angewendet. Die gelbgrüne Lösung ergab bei 25^0

v =	32	64	128	256	512	1024
μ =	108,2	117,2	127,7	140,1	155,9	176,1

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 67{,}9.$$

Das Salz ist also sehr stark hydrolytisch gespalten; denn für nicht hydrolysierte salzsaure Salze beträgt

$\Delta_{1024-32}$ rund 11, für salzsaures Anilin etwa 44 Einheiten[1]).

Acetylchloridverbindung.

(Salzsaures Salz des Methylimidoacetylchinonoxims) $C_6H_4\langle{}^{N.OCOCH_3}_{NCH_3.HCl}$

Beim Zusatz von Acetylchlorid zu einer Benzollösung der Base wird diese Verbindung sofort niedergeschlagen; sie lässt sich aber reiner darstellen, wenn man die pulverisierte Base einige Stunden mit Acetylchlorid digerirt und nachher die Masse auf einer Thonplatte im Vakuum über Kalk stehen lässt, bis das überschüssige Acetylchlorid entfernt ist.

Das Additionsprodukt stellt ein hellgelbes Pulver dar; es verpufft bei 119⁰ und wird durch Wasser teilweise in seine Componenten zerlegt, denn beim Übergiessen des hellgelben Pulvers mit Wasser erhält man die grüne, in Wasser schwer lösliche Nitrosobase.

Analyse $C_7H_8ON_2 . CH_3COCl$

Ber. Cl = 16,53 %.
Gef. Cl = 16,28 %   16,69 %   16,70 %.

Die Jodmethylverbindung wurde nach *Knorr* wie die entsprechende Verbindung aus Nitrosodimethylanilin gewonnen; jedoch nur als eine dunkele, nicht zu reinigende Schmiere, deren weitere Untersuchung deshalb aufgegeben wurde.

---

[1]) Bredig. Z. phys. Chem. XIII, 322.

p-Nitrosodimethylanilin-Derivate.

Von den Additionsprodukten seien zunächst diejenigen erwähnt, welche gleich den Salzen und Säurechloridverbindungen sicher echte chemische und nicht molekulare Verbindungen darstellen.

Die Jodmethylverbindung

$$CH_3ON : C_6H_4 : N(CH_3)_2J$$

nach *Knorr*[1]) dargestellt, von fast schwarzer Farbe, ist schwer löslich in allen Flüssigkeiten und besitzt wenig einladende Eigenschaften.

Ein Versuch, die entsprechende Chlorverbindung durch Zerreiben des Jodids mit Chlorsilber unter Wasser darzustellen, ergab zwar eine braune jodfreie Lösung, aber beim Verdunsten einen Rückstand von noch unangenehmeren Eigenschaften.

Die Blausäure-Verbindung

$$[NO.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2.HCN$$

nach etwa zweistündigem Kochen einer Alkohollösung von Nitrosodimethylanilin mit Cyankalium nach *Lippmann* und *Fleissner*[2]) als ein roter krystallinischer Körper erhalten, löst sich in Benzol, Chloroform und Phenol mit roter Farbe. Auch dieser Körper ist sicher kein lockeres molekulares Additionsprodukt, sondern eine wirkliche chemische Verbindung, weil er ausserordentlich beständig ist, und nicht wie Molekular-Additionen durch direkte Berührung von Blausäure mit Nitrosodimethylanilin entsteht; denn Nitrosodimethylanilin wird in alkoholischer oder ätherischer Lösung durch Einleiten von Cyanwasserstoff nicht verändert, sondern ergiebt erst durch anhal-

---

[1]) Berl. Ber. 30. 934.

[2]) Wiener Monatshefte 6. 537.

tendes Kochen mit Cyankalium, und keineswegs in guter Ausbeute, das obige Produkt.

Die Halogencyan-Additionsprodukte sind von sehr lockerer Natur und bilden den Übergang zu den „molekularen Verbindungen".

Die Chlorcyanverbindung wird in der Form eines rötlichgelben Niederschlages beim Einleiten von trockenem Chlorcyan in eine Ätherlösung von Nitrosodimethylanilin bei -15^0 erhalten. Sie ist sehr unbeständig, und wird beim Stehen unter Äther bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso beim Liegen an der Luft sehr rasch wieder zersetzt, indem Chlorcyan entweicht und grüne Nitrosobase zurückbleibt. Deshalb musste auch von einer Analyse abgesehen werden.

Die Jodcyanverbindung $NO.C_6H_4N(CH_3)_2, JCN$ ist erheblich beständiger. Wenn man trockene Ätherlösungen von Nitrosodimethylanilin und Jodcyan vermischt und unter 0^0 abkühlt, so scheidet sie sich in braunvioletten Krystallen ab, die bei 86^0 unter Zersetzung schmelzen.

Analyse $C_8H_{10}ON_2.CNJ$

Ber. J = 41,86 %

Gef. J = 41,77 %.

Die Lösungen des Jodcyan-Additionsproduktes in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton sind grün, enthalten also wohl grösstenteils die beiden Komponenten (grünes Nitrosoamin und farbloses Jodcyan) unverbunden neben einander, liefern aber beim Verdunsten doch wieder die braunviolette Verbindung.

Die Ameisensäureverbindung scheidet sich aus der braunen Lösung des Nitrosodimethylanilins in Ameisensäure beim verdunsten im Vakuum in braunen, bei 35^0 schmelzenden Krystallen ab, die aber

ziemlich rasch die angelagerte Ameisensäure wieder verlieren; ob sie das sehr unbeständige Formiat oder ein molekulares Additionsprodukt darstellen, ist nicht zu entscheiden.

Die Phenolverbindung

$$[NO.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2.C_6H_5OH$$

ist zuerst von *Tscherniak*[1]) beim Abkühlen einer wässrigen Lösung der zwei Komponenten in braunen, bei 92° schmelzenden Krystallen erhalten worden. Sie löst sich wie die Jodcyanverbindung in Benzol und Chloroform mit grüner Farbe, also wohl unter Dissociation in die Komponenten; auch diese Lösungen liefern aber nach dem Verdunsten wieder die ursprüngliche braune Verbindung. Dagegen sind ihre Lösungen in Wasser und in Phenol braun, werden aber beim Erhitzen (gleich der braunen rein wässrigen Lösung des Nitrosomonomethylanilins) grün, um beim Erkalten wieder die braune Farbe anzunehmen. Diese Erscheinungen bedeuten ebenfalls eine Dissociation der braunen Phenol- bezw. Wasser-Additionsprodukte (Freiwerden des Nitrosoanilins) beim Erwärmen und ihre Rückbildung beim Abkühlen.

Ganz ähnliche Verbindungen des Nitrosodimethylanilins sind auch mit p-Kresol und Resorcin erhalten worden. Diesen braunen Körpern kommen die Schmelzpunkte 72° bezw. 133° zu. Sie gleichen der Phenolverbindung an Beständigkeit, Löslichkeit und Farbenwechsel, nur mit der Ausnahme, dass die braune Lösung in Resorcin beim Erhitzen blau wird. Da diese Farbe aber beim Abkühlen bestehen bleibt, so ist sie auf die Bildung eines Farbstoffes aus Resorcin und Nitrosobase zurückzuführen.

---

[1]) Berl. Ber. 8. 616.

Schwefeldioxydverbindung
$NO . C_6H_4 . N(CH_3)_2 , SO_2$.

Nach *Dilthey*[1]) fällt durch Einleiten von trockenem Schwefeldioxyd in eine abgekühlte absolut ätherische Lösung von Nitrosodimethylanilin ein rotbrauner, sehr unbeständiger Körper aus. Derselbe kann aber schon deshalb kaum die ihm von *Dilthey* zugeschriebene Formel

$$C_8H_{10}ON_2 + 2H_2SO_3$$

besitzen, weil diese zwei Moleküle Wasser erfordert, während die Substanz auch in absolut wasserfreien Lösungen gebildet wird. Thatsächlich besitzt sie die obige Formel eines Additionsprodukts gleicher Moleküle von Nitrosodimethylanilin und Schwefeldioxyd. Die frisch niedergeschlagene Verbindung wurde unmittelbar nach dem Ausfällen rasch zwischen Filtrierpapier getrocknet, bis der Äther entfernt war, zwischen tarierten Uhrgläsern gewogen und auf 75^0 erhitzt, bis das Gewicht konstant blieb. Es wurde nämlich zwar die Hauptmenge des Schwefeldioxyds sehr leicht abgegeben, die letzten Spuren aber nur schwer bei gewöhnlicher Temperatur entfernt, da nach viertägigem Stehen im Vakuum die Substanz noch Schwefel enthielt, und erst nach dreistündigem Erhitzen auf 75^0 schwefelfrei wurde. Alsdann entsprach der Gewichtsverlust fast genau einem Molekül Schwefeldioxyd; dasselbe Resultat ergab auch eine Schwefelbestimmung nach Carius:

Analyse $C_8H_{10}ON_2 , SO_2$

Ber. S = 14,97 % SO_2 = 29,90 %

Gef. S = 15,48 % SO_2 = 29,40 % 29,80 % 29,29 %

---

[1]) Inaug.-Dissert., Würzburg 1900.

p-Nitrosophenylanilin $C_6H_5.NH.C_6H_4.NO$, nach *O. Fischer* und *Hepp*[1]) dargestellt, wird aus Benzol in blauen Krystallen erhalten, die aber durch Verreiben in ein braunes Pulver übergehen; durch Behandlung des salzsauren Salzes mit Ammoniak oder sogar Wasser erscheint es ebenfalls in der Form eines braunen Pulvers. Nach diesen Autoren sollen die aus Benzol erhaltenen Prismen grüne Farbe mit bläulichem Reflex besitzen; die von mir erhaltenen Krystalle besassen jedoch nie einen grünen Farbenton.

Das salzsaure Salz, auch schon von *Fischer* und *Hepp* erhalten, besitzt ebenfalls eine braune Farbe. Desgleichen sind wässrige Lösungen der Base bei jeder Temperatur braun, ebenso ihre Lösungen in Alkohol und in Lösungsmitteln saurer Natur.

Grün sind dagegen die Lösungen in indifferenten organischen Lösungsmitteln, z. B. in Benzol, Chloroform und Äther. Die Phenollösung verhält sich wie die der Nitrosoalkylaniline; sie ist also in der Kälte braun, wird aber durch Erhitzen grün und beim Abkühlen wieder braun.

Nitrosophenol und Chinonoximderivate.

Nitrosophenol (Chinonoxim)

wurde in Übereinstimmung mit den Angaben anderer Forscher in Form von gelblichweissen Krystallen erhalten, die ihren Farbenton bei weiteren Reinigungsversuchen nicht mehr verändern.

Die wässrige Lösung ist bekanntlich gelbgrün, die in organischen Lösungsmitteln aber rein grün, was bei

[1]) Berl. Ber. 19. 2994.

Anwendung von Aceton, in dem Nitrosophenol sehr leicht löslich ist, besonders gut zu beobachten ist.

Acetylchinonmonoxim $O:C_6H_4:NOCOCH_3$, nach der Methode von *Bridge*[1]) dargestellt, ist tief gelb gefärbt. Fast dieselbe Farbe besitzt

Benzylchinonmonoxim $O:C_6H_4:NOC_7H_7$

das ebenfalls schon von *Bridge* durch die Einwirkung von α-Benzylhydroxylamin auf Chinon dargestellt wurde.

Chinondioxim $HON:C_6H_4N:OH$,

zuerst von *Nietzki* und *Guitermann*[2]) erhalten, ist gelb nur in seiner krystallwasserhaltigen Form, wird aber durch Erhitzen auf 100° farblos, und krystallisiert ebenso auch aus wasserfreien Lösungsmitteln.

Diacetylchinondioxim $CH_3OCON:C_6H_4:NOCOCH_3$ nach *Kehrmann*[3]) aus Chinondioxim und Essigsäureanhydrid dargestellt, ist nur im farblosen Zustande bekannt.

Monobenzylchinondioxim $HON:C_6H_4:NOC_7H_7$; wird am besten dargestellt, indem man ein Gemisch von Benzylchinonmonoxim und salzsaurem Hydroxylamin in 10 %igem Alkohol mit wenig Salzsäure mehrere Tage lang unter öfterem Schütteln stehen lässt. Die krystallinische Masse wird nachher abgesaugt und mehrmals aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Aus Ligroin erhält man besonders schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 134.5° und rein weisser Farbe. Auch die Lösungen von Monobenzylchinondioxim in Alkohol, Benzol und Ligroin sind farblos.

Analyse $C_{13}H_{12}O_2N_2$

Ber. N = 12.31 %. Gef. N = 12.29 %.

[1]) Ann. 277. 93.

[2]) Berl. Ber. 21. 429.

[3]) Berl. Ber. 28. 341.

Dibenzylchinondioxim $C_7H_7ON:C_6H_4:NOC_7H_7$ wurde in derselben Weise dargestellt, wie die Monobenzylverbindung, nur dass natürlich statt des salzsauren Hydroxylamins die äquivalente Menge von salzsaurem α-Benzylhydroxylamin angewendet wurde. Die Reaktion verläuft schneller und vollständiger als bei der Monobenzylverbindung; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin wird der Dibenzyläther rein erhalten. Er bildet schöne weisse prismatische Nadeln, schmilzt bei 100°, wird ziemlich leicht von den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Alkohol und Ligroin aufgenommen und liefert in allen Fällen farblose Lösungen.

Analyse $C_{20}H_{18}O_2N_2$

Ber. N = 8.82 %. Gef. N = 8.91 %.

Die Absorptionsgeschwindigkeiten von Chlorwasserstoffgas durch feste Basen

wurde ganz analog und mit demselben Apparate untersucht, mit dem *Hantzsch* und *Pinoff* die Absorptionsgeschwindigkeiten von Ammoniak durch Säuren und Pseudosäuren gemessen haben. Der Chlorwasserstoff wurde zum Trocknen durch Schwefelsäure geleitet; die eventuell zum Verdünnen dienende Luft wurde ebenfalls von Kohlendioxyd und Feuchtigkeit befreit und bestimmte Volumina der Gase in einem Eudiometer über Quecksilber gefangen.

Von allen festen Basen, die in normaler Weise nur ein Molekül Chlorwasserstoff absorbieren, wurde stets ein Millimol (1/1000 Grammolekül) angewandt. Dem entspricht ein Millimol Chlorwasserstoff, d. i. 22.32 ccm bei 0° und 760 mm. Dieses Volumen wurde stets (entweder ab-

solut oder mit Luft verdünnt) in das Eudiometer eingeführt.

Sekundäre und tertiäre Anilinbasen absorbieren aber mehr (1½–2 Mol.) Chlorwasserstoff; deshalb wurde in diesen Ausnahmsfällen zuerst in absoluter Salzsäure das im Maximum absorbierbare Salzsäurevolumen bestimmt und dann für die eigentlichen Absorptionsversuche unter den Reaktionsbedingungen zweiter Ordnung nicht ein Millimol der festen Base, sondern eine entsprechend kleinere Menge abgewogen, so dass für die vollständige Bildung des salzsauren Salzes das Einheitsvolumen von 22,32 ccm Chlorwasserstoff genügte.

Die abgewogene Menge der reinen Base wurde in der Regel mit Glaspulver zerrieben; nur dann, wenn während der Absorption eine Neigung zur Verflüssigung oder starker Ausdehnung beobachtet wurde, wurde sie ausserdem durch etwas Glaswolle noch feiner zertheilt. Dieses Gemisch wurde in ein Glasröhrchen von 3—4 cm Länge und 0.7 cm Querschnitt eingefüllt, das dann noch an beiden Enden lose mit Glaswolle verschlossen wurde.

Alsdann wurde das Röhrchen in das die Salzsäure enthaltende Eudiometerrohr eingeführt und die Absorptionsgeschwindigkeit nach bestimmten Minuten gemessen.

Während der ersten zwei oder drei Minuten war die Absorption stets abnorm gross, was auch von *Hantzsch* und *Pinoff* für die Ammoniakabsorption durch feste Säuren beobachtet wurde. Um diesen Fehler wegzuschaffen, wurden die Rechnungen stets erst von der dritten oder vierten Minute ab begonnen, wobei die noch unveränderte Base durch das noch zu absorbierende Volumen Salzsäuregas bestimmt war.

Bei der folgenden tabellarischen Darstellung der Messungen wird in der ersten Kolonne die Zeit in Minuten

angegeben; in der zweiten Kolonne die in Reaktion getretene Menge X, gemessen durch das Volumen des absorbierten Salzsäuregases, wobei also a immer ein Millimol = 22.32 ccm Chlorwasserstoff bei 0^0 und 760 mm Druck bedeutet. In der dritten Kolonne befindet sich die Absorptionskonstante K_1.

Es folgt zuerst die Untersuchung der

I. Absorption in absolutem Chlorwasserstoff nach Reaktion erster Ordnung.

Hierbei ist also die Absorptionsgeschwindigkeit wegen der konstant bleibenden Konzentration des Chlorwasserstoffs konstant nach der Gleichung

$$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

A. Echte Basen.

Untersucht wurden, da das Anilin wegen seines flüssigen Zustandes wenig geeignet schien, nur feste Basen, und zwar folgende substituierte Aniline und primäre Amine: Paratoluidin, Pseudocumidin, p-Anisidin, 2,-4,-6-Tribromanilin, sodann α- und β-Naphthylamin sowie Diphenylamin, ferner Acetanilid und von aliphatischen schwachen Basen Harnstoff und Thioharnstoff. Dieselben absorbieren alle nur ein Molekül Salzsäure, und zeigen gemäss den folgenden Tabellen recht gute, oder wenigstens genügende Konstanz der Absorptionsgeschwindigkeit.

p-Toluidin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K1
1	2,15	—
2	3,10	—
3	3,90	0,0176
4	4,70	180
5	5,42	177
6	6,15	178
7	6,86	179
8	7,50	178
9	8,10	177
10	8,70	177
11	9,37	180
12	9,96	181
13	10,50	181
14	11,18	182
15	11,58	182
16	12,10	183
17	12,55	183
18	13,00	183
19	13,47	184
20	13,90	185
22	14,70	186

K1 im Mittel = 0,0181

Pseudocumidin

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K1
1	2,90	—
2	4,54	—
3	5,90	—
4	7,00	0,0287
5	7,95	276
6	8,80	268
7	9,66	268
8	10,44	267
9	11,15	264
10	11,80	261
11	12,42	259
12	13,10	262
13	13,72	263
14	14,30	265
15	14,80	264
16	15,35	267
18	16,37	273

K1 im Mittel = 0,0264

p-Anisidin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K1
1	2,75	—
2	4,40	—
3	5,82	—
4	7,10	0,0332
5	8,10	306
6	9,12	305
7	10,00	299
8	10,90	301
9	11,70	299
10	12,50	301
11	13,20	300
12	13,90	302
13	14.55	303
14	15,20	306
15	15,70	304
16	16,28	308
17	16,80	310
18	17,25	311
20	18,10	313
22	18,75	312
25	19,48	305

K1 im Mittel = 0,0305

Tribromanilin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K1
1	2,40	—
2	4,00	—
3	5,20	—
4	6,28	—
5	7,20	0,0243
6	8,00	233
7	7,78	232
8	9.50	230
9	10,29	229
10	10,82	227
11	11,48	228
12	12,08	226
13	12,67	229
14	13,20	229
15	13,65	226
16	14,00	221
18	14,80	218

K1 im Mittel = 0,0229

α-Naphtylamin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K1
1	2,50	—
2	4,20	—
3	5,70	—
4	7,00	0,0330
5	8,15	322
6	9,20	318
7	10,15	313
8	11.03	310
9	11,90	311
10	12,70	311
11	13,43	310
12	14,10	309
13	14,80	312
14	15,45	314
15	16,02	315
16	16,52	314
17	17,20	323
18	17,70	326
19	18,20	330

K1 im Mittel = 0,0314

β-Naphtylamin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K1
1	2,05	—
2	4,10	—
3	5,40	—
4	6,60	—
5	7,60	0,0270
6	8,60	279
7	9.50	278
8	10,30	274
9	11,10	275
10	11.85	275
11	12,55	276
12	13,20	275
13	13,88	278
14	14,50	281
15	15,05	281
16	15,50	278
17	16,00	279
18	16,45	279
19	16.82	276
20	17,20	277

K1 im Mittel = 0,0277

Diphenylamin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K1
1	3,30	—
2	5,30	—
3	6,80	—
4	8,10	0,0335
5	9,30	335
6	10,40	333
7	11,35	327
8	12,30	328
9	13,15	328
10	14,05	332
11	14,80	332
12	15,50	332
13	16,20	335
14	16,90	340
15	17,40	337

K1 im Mittel = 0,0334

Acetanilid.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K1
1	4,00	—
2	6 30	—
3	8,20	0,0489
4	9,90	490
5	11,40	488
6	12,80	492
7	14,00	491
8	15,15	496
9	16,15	499
10	17,00	498
11	17,80	499
12	18,40	493
13	18,95	488

K1 im Mittel = 0,0493

Harnstoff.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	5,70	—
2	8,90	0,087
3	11,45	86
4	13,75	88
5	15,65	90
6	17,40	95
7	18,05	88

K_1 im Mittel = 0,089

Thioharnstoff.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	1,90	—
2	2,90	—
3	3,80	—
4	4,55	—
5	5,25	0,0165
6	5.93	166
7	6.60	167
8	7,15	162
9	7,70	159
10	8,20	157
11	8,70	155
12	9,20	154
13	9,70	154
14	10,20	155
15	10,65	155
16	11,10	155
17	11,50	154
18	11,92	154
20	12,80	157
22	13,55	157
25	14,64	159
30	16,27	163
35	17.70	168

K_1 im Mittel = 0,0158

Es folgen einige Basen, welche zwei Moleküle Salzsäure absorbieren. Hierher gehört erwartungsgemäss das als Repräsentant eines aromatischen Diamins untersuchte Benzidin, aber auch tertiäre Monamine, so z. B. das als Ersatz für das flüssige Dimethylanilin untersuchte p-Bromdimethylanilin. Vom Benzidin wurde ein halbes Millimol, entsprechend 22,32 ccm Salzsäure angewandt; vom p-Bromdimethylanilin dagegen wurde ein Millimol, entsprechend 44,64 ccm Salzsäure abgewogen und die Absorptionsgeschwindigkeit nach der Gleichung

$$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{2a}{2a - x}$$

berechnet. In beiden Fällen ergaben sich Konstante.

Benzidin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	2,60	—
2	4,50	—
3	6,10	—
4	7,50	0,0368
5	8.75	362
6	9,90	360
7	10,95	358
8	11,95	360
9	12,90	363
10	13,78	366
11	14,55	365
12	15,32	369
13	16,00	370
14	16,63	372

K_1 im Mittel = 0,0364

p-Bromdimethyl-anilin

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	4,30	—
2	8,10	—
3	10,80	—
4	12,90	—
5	14,50	0,0223
6	16,00	206
7	17,40	209
8	18,70	207
9	20,00	207
10	21,25	208
11	22.40	207
12	23,55	208
13	24,70	210
14	25,80	212
15	26,85	213
16	27,90	215
18	29,80	218

K_1 im Mittel = 0,0209

Der Vergleich der absoluten K_1-Werte ergiebt für die verschiedenen Basen wenig charakteristisches. Man könnte vielleicht erwarten, dass die K_1-Werte proportional ihrer Stärke sein würden, die sich bekanntlich aus der Hydrolyse ihrer salzsauren Salze in wässriger Lösung nach *Bredig* berechnen lässt. Dies trifft wohl für einige Basen zu: Paranisidin ist die stärkste bisher bekannte Anilinbase, und besitzt auch die grösste Absorptionskonstante (K_1 = 0,0305); auch wächst die Konstante von Anilinbasen mit Zunahme der im Benzolring eingeführten Methylgruppen, denn für p-Toluidin ist K_1 = 0,0181, für Trimethylanilin (Pseudocumidin) ist K_1 = 0,0264.

Dagegen zeigt Tribromanilin eine grössere Absorptionsgeschwindigkeit als p-Toluidin; und das Acetanilid absorbiert sogar rascher als alle Anilinbasen, obgleich

seine Salzsäureverbindung durch Wasser fast vollständig hydrolysiert wird. Es scheint also, als ob die Absorptionsgeschwindigkeit für Salzsäuregas auch durch Eintritt negativer Gruppen beschleunigt wird, wie dies für die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen gilt. Schon hieraus ergibt sich, dass die Absorptionskonstanten in absoluter Salzsäure ebenso wenig einen Vergleich der Bindungskraft verschiedenerBasen für Salzsäure abgeben, als die analogen Absorptionskonstanten in absolutem Ammoniak eine sichere Anordnung von Säuren hinsichtlich ihrer Stärke, oder richtiger ihrer Bindungskraft für Ammoniak gestatten. Die Gründe hierfür sind bereits von *Hantzsch* und *Pinoff* erörtert worden.

Und wie die Differenzen der K-Werte für verschiedene Säuren in verdünntem Ammoniak deutlicher hervortreten, und dann einen schärferen Vergleich gestatten, so wird dies wohl auch für Amine gegenüber einem mit Luft verdünnten Chlorwasserstoff gelten. Doch wurden diese Versuche nicht angestellt, teils weil sie, wie im allgemeinen Teil bereits erwähnt, einen ziemlich komplicierten Apparat erfordern und zahlreiche Fehlerquellen nach sich ziehen, teils weil für die eigentliche Aufgabe: die Unterscheidung echter Basen von Pseudobasen durch ihr Verhalten in Salzsäuregas bereits durch obige Versuche eine genügende Basis geschaffen war. Denn alle diese echten Amine, die also Salzsäure einfach addieren, ohne sich hierbei umlagern zu können, haben eine Absorptions-Konstante ergeben; und diese Konstanz von K, nicht deren absoluter Wert ist hierfür das wesentliche. Denn dies gilt nach den folgenden Versuchen nicht mehr in gleicher Weise für

B. Pseudobasen.

Man kann aus dem Verhalten von Nitranilinen vielmehr schliessen: Wenn Aminbasen in absolutem Salzsäuregas keine Absorptionskonstanten ergeben, so sind sie Pseudobasen. Dies gilt in der That für sämmtliche farbige „Pseudonitraniline“, nämlich für o-Nitranilin, m-Nitranilin, p-Nitranilin, o-Nitro-p-toluidin, m-Nitro-p-toluidin, o-Nitro-p-bromanilin; ebenso auch für ihre gelben Acetylderivate, wie sich am gelben o-Nitro-p-bromacetanilid zeigt.

o-Nitranilin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	2,35	—
2	3,90	—
3	5,10	—
4	6,05	0,0232
5	6,85	219
6	7,60	213
7	8,25	206
8	8,80	197
9	9,28	188
10	9,75	182
11	10,20	178
12	10,55	171
13	10,90	166
14	11,22	161
15	11,52	157
16	11,80	153
18	12,30	145
20	12,80	140
22	13,20	134

m-Nitranilin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	1,62	—
2	2,70	—
3	3,62	0,0199
4	4,45	194
5	5,25	192
6	6,00	191
7	6,70	189
8	7,40	189
9	7,90	182
10	8,43	178
11	8,90	174
12	9,44	173
13	9,78	167
14	10,22	165
16	10,90	158
18	11,42	150
20	11,90	144
22	12,35	138
25	12,92	130

p-Nitranilin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	5,70	—
2	8,90	—
3	11,70	—
4	13,90	—
5	15,90	0,0973
6	17,35	970
7	18,40	948
8	19,00	886
9	19,50	839
10	19,85	788
11	20,11	738
12	20,30	693

o-Nitro-p-bromanilin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	1,60	—
2	2,32	—
3	3,00	0,0143
4	3.50	126
5	3.92	115
6	4,30	108
7	4,65	103
8	5,00	99
9	5,28	95
10	5.50	89
12	5,98	83
14	6,50	81
16	6,85	76
18	7,20	72
21	7,60	66
25	8,15	62
30	8,78	57

o-Nitro-p-toluidin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	1,32	—
2	2,37	—
3	3,10	—
4	3,90	0,0166
5	4,60	164
6	5,20	159
7	5,70	152
8	6,27	151
9	6,78	148
10	7,20	144
12	8,05	139
14	8,80	134
16	9,40	128
18	10,10	126
20	10,70	124
23	11,44	119
26	12,13	115
29	12,77	112

m-Nitro-p-toluidin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	1,10	—
2	2,10	—
3	2,90	0,0169
4	3,62	163
5	4,35	162
6	4,90	156
7	5,45	151
8	6,00	149
9	6,58	149
10	7,05	146
12	7,90	141
14	8.77	139
16	9,55	136
18	10,30	135
20	11,00	133
23	11,90	130
26	12,80	129
30	13,85	127
34	14,80	126
39	15,83	124

o-Nitro-p-bromacetanilid.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
3	0,70	—
5	1,70	—
7	2,40	0,00707
10	3,10	575
13	3,60	494
16	4,00	439
20	4,50	397
25	5,00	355
30	5,40	322
35	5,80	301
40	6,15	282
45	6,50	269
50	6,70	251
60	7,30	234
83	8,25	176
115	9,20	164

Dasselbe gilt endlich auch für die farbigen Nitroderivate der tertiären Anilinbasen wie meta- und para-Nitrodimethylanilin. Diese absorbieren zwar auch wie Dimethylanilin selbst zwei Moleküle Salzsäure, geben aber auch nach der Gleichung $K = \frac{1}{t} \log \frac{2a}{2a-x}$ keine Konstanten, sondern mit der Zeit stark sinkende Absorptionsgeschwindigkeiten.

m-Nitrodimethylanilin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	3,90	—
2	6,70	—
3	8,70	—
4	10,50	0,0210
5	12,20	209
6	13,70	204
7	15,00	196
8	16,20	191

p-Nitrodimethylanilin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	4,30	—
2	6,90	—
3	8,90	—
4	10,65	0,0207
5	12,20	202
6	13,42	185
7	14,65	180
8	15,70	173

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
9	17 40	0.0188
10	18,50	185
12	20,65	182
16	24,35	178
20	27,70	176
25	30,90	173
30	32,90	162
40	35.30	141
50	36,90	125

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
9	16,70	0.0168
10	17,70	165
11	18,58	161
12	19,42	158
13	20,22	155
14	21,05	154
15	21,75	151
16	22,40	148
17	23,10	147
20	24,60	138
23	25,80	129

Das schlagendste Beispiel, und zugleich der deutlichste Beweis für die Richtigkeit dieser Absorptionsversuche und ihrer Deutung liegt, wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt, im Verhalten der beiden Modifikationen des m-Nitro-p-acettoluidids gegen absolute Salzsäure. Die farblose Modification giebt genau wie das farblose Acetanilid eine gute Absorptionskonstante, ist also echtes Nitracettoluidid (S. 54); die gelbe Modifikation giebt keine Konstante, sondern sinkende K-Werthe, genau wie das farbige Pseudonitrobromacettoluidid (S. 60).

m-Nitro-p-acettoluidid.

$CH_3.C_6H_3 \langle {}^{NO_2}_{NHCOCH_3}$ ⇄ $CH_3.C_6H_3 \langle {}^{NO}_{NHCOCH_3} \rangle O$

Weisse Form. Echte Base. — Gelbe Form. Pseudobase.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	2,90	—
2	4.30	—
3	5,40	—

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_1
1	3,30	—
2	4.80	—
3	6,00	—

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K1
4	6,50	0.0267
5	7,50	263
6	8,55	271
7	9,50	272
8	10.45	278
9	11.30	279
10	12,10	279
11	12,80	278
12	13,35	272
13	13.90	268
14	14,40	264

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K1
4	7,20	—
5	8 20	0,0270
6	9.00	249
7	9,70	236
8	10,20	216
9	10,70	206
10	11,10	194
11	11,45	183
12	11,78	175
13	12,10	169
15	12 60	155
17	13,00	144
20	13,50	130

Von Nitrosoanilinen wurden nur p-Nitrosodimethylanilin und p-Nitrosophenylanilin in absoluter Salzsäure untersucht. Obgleich sie Pseudobasen sein müssen, geben sie doch nicht entschieden sinkende, sondern ziemlich konstant bleibende K-Werte, wohl weil, wie im allgemeinen Teil entwickelt, die Umlagerungsgeschwindigkeit in die chinoide Salzform so gross ist, dass sie neben der direkt gemessenen Anlagerungsgeschwindigkeit unter diesen Verhältnissen nicht merklich in Betracht kommt.

p-Nitrosodimethylanilin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K1
1	3,30	—
2	5,90	—
3	8.10	—
4	10 10	0,0235
5	11,90	229
6	13,50	222
7	15,10	221
8	16,55	218

p-Nitrosophenylanilin.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K1
1	3.80	—
2	6.35	—
3	8,10	—
4	9,70	0,0180
5	11.10	172
6	12,40	167
7	13,60	163
8	14,65	157

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K1
9	17,95	0 0217
10	19,30	216
11	20,60	216
12	21,80	215
13	23,05	217
14	24,15	216
15	25,30	218
16	26,40	219
18	28,40	221
20	30,30	224
22	32,05	227

Zeit Min.	HCl bsorb. ccm	K1
9	15,60	0.0153
10	16,55	150
11	17,50	148
12	18,40	146
13	19,20	144
14	20,05	143
15	20,80	141
16	21,60	140
18	23,10	139
20	24,55	138
22	26,05	139
25	27,75	136
30	30,75	137
35	33,30	138
40	35,60	140
50	39,00	142
57	40,50	139

II. Absorption in verdünntem Chlorwasserstoff

nach Reaktion zweiter Ordnung.

Die Reaktion zwischen äquivalenten Mengen von fester Base und mit Luft verdünntem Chlorwasserstoff, also bei sinkender Konzentration des Gases wurde untersucht bei den echten Basen: p-Toluidin, p-Anisidin, Tribromanilin und Harnstoff in 66 %igem und in 48 %igem mit Luft verdünntem Chlorwasserstoff. Die nach der Gleichung

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a.(a-x)}$$

berechneten K_2-Werte sind, wie die folgenden Tabellen zeigen, zwar annähernd konstant, zeigen aber meist doch eine gewisse Tendenz zur Abnahme, die bei p-Toluidin in 66 %igem Chlorwasserstoff besonders deutlich wird. Der Grund hierfür liegt vermuthlich darin, dass zwar die Absorption der Salzsäure sehr rasch, aber die Diffusion in dem Gasgemisch (Chlorwasserstoff und Luft) nicht

genügend schnell stattfindet, so dass der nicht absorbierte Chlorwasserstoff in der Umgebung der Base thatsächlich in etwas geringerer Konzentration vorhanden sein dürfte, als in dem übrigen Gasgemisch.

p-Toluidin in 66 % HCl.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_2
1	1,08	—
2	1,88	—
3	2,48	—
4	2,98	—
5	3,48	0,00126
6	3,93	122
7	4,28	114
8	4,60	108
9	4,98	109
10	5,30	107
12	5,96	107
15	6,83	106
18	7,53	103
21	8,15	103
25	9,08	102
30	9,96	100

p-Toluidin in 48 % HCl.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_2
1	0,50	—
2	0,88	—
3	1,20	—
4	1,50	—
5	1,70	0,00042
6	1,97	50
7	2,20	50
8	2,42	50
10	2,82	48
14	3,63	49
17	4,20	49
20	4,70	49
25	5,45	48
30	6,10	47
35	6,68	45
40	7,15	44

Harnstoff in 66 % HCl.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_2
1	2,46	—
2	3,81	—
3	4,76	—
4	5,58	—
5	6,36	0,00232
6	7,01	237
7	7,61	212
8	8,16	215
9	8,76	220
10	9,21	210
11	9,71	217
13	10,64	222
15	11,51	226
18	12,76	238

Harnstoff in 48 % HCl.

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_2
1	2,10	—
2	3,05	—
3	3,70	—
4	4,35	—
6	5,25	0,00144
8	6,00	134
10	6,60	125
12	7,15	119
14	7,65	115
17	8,35	111
20	8,98	108
23	9,55	105
26	10,10	103
30	10,75	102
35	11,52	102
40	12,20	101
45	12,80	100

p-Anisidin in 66 % HCl

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K2
1	1,35	—
2	2,15	—
3	2,75	—
4	3,30	—
5	3,80	0,00126
6	4,25	122
7	4,65	118
8	5,05	117
9	5,43	117
10	5,80	116
12	6,45	114
14	7,10	115
16	7,65	113
18	8,22	114
20	8,75	114
23	9,45	114
26	10,15	115
30	11,05	116
33	11,60	119
36	12,15	121
40	12,85	123

p-Anisidin in 48 % HCl

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K2
1	0,80	—
2	1,50	—
3	2,00	—
4	2,40	—
5	2,80	0,00092
6	3,13	85
8	3,78	83
10	4,35	80
12	4,90	80
14	5,33	76
17	6,00	75
20	6,60	74
23	7,12	72
26	7,62	71
30	8,25	70
37	9,30	70
41	9.82	70
45	10,30	69
50	10.90	70
58	11.70	69
69	12,72	70
76	13,30	70
83	13,77	73
92	14,35	70
103	14,92	70

Tribromanilin in 48 % HCl

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K2
1	1,00	—
2	1,55	—
4	2,40	—
6	3,00	0,00068
8	3,52	65
10	4,10	68
13	4,80	66
17	5,60	64
20	6.15	62
24	6,80	61
28	7,40	60
32	8,02	60
36	8,58	60
44	9,50	58
48	9,85	57

Dass die Nitrosoaniline auch unter diesen Verhältnissen keine deutlich abnehmenden K-Werte ergeben, zeigen zwei Versuche mit p-Nitrosodimethylanilin in 66 % iger und 48 % iger Salzsäure.

p-Nitrosodimethylanilin in 66 % HCl

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_2
1	1,51	—
2	2,49	—
3	3,19	—
4	4,04	—
5	4,69	0,00178
6	5,19	162
7	5,74	165
8	6,27	167
9	6,69	163
10	7,14	163
11	7,54	162
12	7,99	164
14	8,71	163
17	9,74	164
20	10,67	167
23	11,49	169
26	12,21	170
30	13,09	173
35	13,99	175
40	14,79	178
45	15,39	177
50	15,94	177

p-Nitrosodimethylanilin in 48 % HCl

Zeit Min.	HCl absorb. ccm	K_2
1	0,95	—
2	1.60	—
3	2,08	—
4	2,50	0,00094
5	2,90	94
6	3,30	94
7	3,63	92
8	3,95	92
10	4,55	84
12	5,10	86
14	5,60	84
16	6,08	83
18	6,52	82
20	6,90	80
23	7,50	80
26	8,07	79
30	8,66	77
35	9,40	76
40	10,01	75
45	10,65	75
50	11,20	74
55	11,70	74

Jedenfalls ist hier, wie dies auch bei gewissen leicht isomerisierbaren Pseudosäuren beobachtet worden ist, die Verdünnung des reagierenden Gases noch nicht gross genug, um eine deutliche Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit mit der Zeit zu zeigen.

Wahrscheinlich würden sich derartige Pseudobasen viel schärfer durch ihre inkonstante Absorptionsgeschwindigkeiten in überschüssiger verdünnter Salzsäure, also nach erster Ordnung, als solche charakterisieren, da dies Verhalten für entsprechende Pseudosäuren gegenüber überschüssigem, stark verdünntem Ammoniakgas thatsächlich von *Hantzsch* und *Pinoff* nachgewiesen worden ist.

Lebenslauf.

Ich, John Alexander Lloyd, Sohn des verstorbenen Fabrikbesitzers Harry Lewis Lloyd und dessen Ehefrau Jane Ann, geb. Cox, bin am 31. Mai 1878 zu Birmingham geboren.

Meinen Anfangsunterricht erhielt ich in „King Edward VI High School"; nachher studierte ich fünf Jahre lang an der „Mason University College (Birmingham University)". Im Jahre 1900 bestand ich das „Bachelor of Science" Examen der Universität London, worauf mir im folgenden Jahre die Würde eines „Master of Science" der Universität Birmingham erteilt wurde. Dann liess ich mich an der Universität Würzburg immatrikulieren, und arbeitete, nachdem ich das Verbandsexamen für Chemiker bestanden hatte, unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen resp. Praktika der Herrn Professoren P. F. Frankland und Poynting zu Birmingham, sowie diejenigen der Herrn Professoren und Docenten Beckenkamp, Des Coudres, Hantzsch, Medicus, Wien, Tafel, Ley und Reitzenstein zu Würzburg.

Allen meinen sehr verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.